Ueber einige Kondensationen mit Benzol-azo-α Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Königl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Heinrich Führer

aus Pforzheim.

Jena,

Frommannsche Hof-Buchdruckerei

(Hermann Pohle)

1892.

Ueber einige Kondensationen mit Benzol-azo-α Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Königl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Heinrich Fühner
aus Pforzheim.

Jena,
Frommannsche Hof-Buchdruckerei
(Hermann Pohle)
1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0043

Dem bekannten Entdecker der Diazokörper, Peter Grieß, verdanken wir auch die ersten Mitteilungen über Benzol-azo-αNaphtylamin. Er gewann dasselbe gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf aromatische Basen und giebt die Eigenschaften des besagten Amido-azokörpers[1]) folgendermaßen an:

„rubinrote glänzende Säulen oder Prismen, die in Alkohol und Äther sehr leicht mit gelber Farbe gelöst werden. Durch Säuren werden die Lösungen lebhaft violett gefärbt. Platinchlorid erzeugt in denselben einen indigoblauen krystallinischen Niederschlag, salpetersaures Silber eine aus gelben Nadeln bestehende Fällung."

Weitere Mitteilungen über Benzol-azo-αNaphtylamin finden sich, wenn wir von einigen seiner Salze absehen, in der Litteratur nicht vor. Es schien deshalb von Wert, zunächst die einfacheren Verbindungen dieser Base näher kennen zu lernen. Vor allem versprach die Untersuchung der Kondensationen mit Aldehyden und Säureanhydriten ein fruchtbares Arbeitsfeld zu werden, da sich solche Verbindungen in der Regel sehr leicht bilden und zumeist gut krystallisieren.

1) Lieb. Ann. 137, p. 60.

Auf diese Kondensationen nun erstrecken sich meine Untersuchungen, deren Resultat ich mir im Folgenden mitzuteilen gestatte.

Darstellung von Benzol-azo-α Naphtylamin.

Am geeignetsten zur Gewinnung einer größeren Quantität des Ausgangsmaterials erschien ein Verfahren von Bamberger und Schieffelin[1]), welches dieselben zwar zur Darstellung der entsprechenden βNaphtylverbindung verwendeten, das sich aber ebenso gut zur Darstellung der entsprechenden αVerbindung eignet.

93 g Anilin wurden in 245 g 38%-iger Salzsäure gelöst, die zuvor mit 245 g Wasser verdünnt war. Nachdem die Flüssigkeit durch Eis gut gekühlt war, wurden 71 g käuflichen Natrumnitrits in wenig Wasser gelöst, langsam in kleinen Portionen, unter Umrühren und unter stetiger Kühlung zugegeben.

Eine wesentliche Veränderung ging dabei nicht vor sich, die Lösung färbte sich nur gegen Ende etwas gelblich, und trat außerdem bei jedem Zusatz einer Portion Nitritlösung eine geringe, rasch vorübergehende Gasentwickelung auf, die ohne Zweifel einem Karbonatgehalt des käuflichen Natrumnitrits zuzuschreiben ist.

Nunmehr wurden 143 g αNapthylamin in einem Liter 90%-igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Wärme gelöst und in die lauwarme Lösung die oben bereitete Diazobenzolchloridlösung eingegossen. Sofort färbte sich das Ganze tief dunkel und verwandelte sich in einen Krystallbrei, der gut umgerührt werden mußte, um den

1) Ber. 22, p. 1376.

Rest der zugesetzten Diazobenzolchloridlösung zur gleichmäßigen Verteilung zu bringen. Durch Zusatz von 45 g krystallisiertem Natriumacetat, welches zur Abstumpfung der überschüssigen Salzsäure diente, wurde die Reaktion zu Ende geführt, und konnte hierauf nach völliger Abkühlung der Masse zur Entfernung der Mutterlauge durch Absaugen geschritten werden. Das Filtrat war zwar noch ziemlich stark gefärbt, konnte aber in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des salzsauren Benzol-azo-αNaphtylamins nur wenig davon enthalten, so daß sich eine weitere Verarbeitung der großen Flüssigkeitsmasse nicht lohnte. Aus der rückständigen Krystallmasse, dem salzsauren Salz des Benzol-azo-αNaphtylamins wurde ohne weiteres die Base frei gemacht durch Eintragen in Alkohol, Erhitzung auf dem Wasserbade und durch Zusatz einer entsprechenden Menge Ammoniak. Nachdem unter Zugabe von Alkohol alles in Lösung gebracht war, wurde die noch heiße Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter filtriert und hierauf in die 3- bis 4-fache Menge Wasser gegossen. Die Base schied sich dabei in Form eines prachtvoll roten Niederschlages aus. Nach einiger Zeit hatte sich der Niederschlag soweit abgesetzt, daß ein großer Teil der überstehenden Flüssigkeit sich abgießen ließ. Der Niederschlag wurde nunmehr möglichst vollständig durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit und auf dem Thonteller getrocknet. Das so erhaltene, schon ziemlich reine Produkt konnte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein und krystallinisch erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Base, welcher noch unbekannt war, lag bei 140 °.

Benzol-azo-αNaphtylamin in seinen Kondensationen.

Bekanntlich reagieren die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe besonders in Amidoazokörpern außerordentlich leicht mit dem Karbonylsauerstoff, indem der Wasserstoff der Amidogruppe sich mit dem Karbonylsauerstoff zu Wasser verbindet und die beiden frei gewordenen Valenzen des Stickstoffs einerseits mit denen des Kohlenstoffs andererseits in Verbindung treten. So vollzieht sich z. B. bei den Aldehyden die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + C_6H_5\text{-}COH =$$
$$= C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}C_6H_4\text{-}N{=}CH\text{-}C_6H_5 + H_2O.$$

In ähnlicher Weise und nicht minder leicht wie der Karbonylsauerstoff reagiert der Anhydritsauerstoff in Säureanhydriten. Es tritt dabei ebenfalls Wasser aus, und begiebt sich das Säureradikal an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Amidogruppe. Die Reaktion verläuft somit nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5\text{-}N_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2 + O\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown COCH_3\end{matrix} =$$
$$= 2C_6H_5\text{-}N_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}COCH_3 + H_2O.$$

Schon aus dem Verhalten des Amidazobenzols gegenüber Aldehyden, Ketonsäuren u. s. w., das bereits von verschiedener Seite studiert wurde, konnte man mit Sicherheit erwarten, daß auch Benzol-azo-αNaphtylamin, das vollständige Analogon des Amidoazobenzols, dasselbe Verhalten zeigen würde. Es hat sich dies in der That bei den folgenden Beispielen bestätigt.

Kondensation von Benzol-azo-α Naphtylamin mit Benzaldehyd.

Um gleich zu einem möglichst reinen Produkte zu gelangen, ist es zweckmäßig, Benzol-azo-αNaphtylamin und Benzaldehyd genau in molekularen Mengen abzuwiegen, wobei man, um Verluste durch Umgießen zu vermeiden, das Gewicht eines der beiden Körper gleich in dem Kölbchen, bestimmt das zur Mischung beider dient. Bringt man jetzt beide Körper zusammen, so bleibt immer ein Teil der Base vom Benzaldehyd unberührt, und erhitzt man deshalb die Mischung mit etwas absolutem Alkohol kurze Zeit im Wasserbade. Hierbei schlägt sich Wasserdampf im oberen Teil des Kolbenhalses nieder, ein Zeichen, daß die Reaktion stattgefunden hat.

Nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrte die vorher zähflüssige Masse zu einem braungelben Kuchen, von welchem einige kleine Portionen auf ihre Krystallisationsfähigkeit aus verschiedenen Lösungsmitteln, Alkohol, Benzol, Ligroïn u. a. m. untersucht wurden. Die Lösung in Alkohol schien die schönsten Krystalle abzusetzen, und benutzte ich dieses Lösungsmittel zum Umkrystallisieren. Nach längerem Kochen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade war es gelungen, den braungelben Kuchen vollständig aufzulösen. Die undurchsichtige Lösung wurde jetzt rasch filtriert und zur Krystallisation sich selbst überlassen.

Bereits nach 2-stündigem Stehen war die ganze Lösung mit kleinen rotbraunen Krystallen erfüllt. Dieselben wurden sorgfältig durch Filtrieren von der Mutter-

lauge befreit, erst auf dem Thonteller, dann im Exsiccator getrocknet.

Aus der Mutterlauge schieden sich noch beträchtliche Mengen der Substanz durch aufeinander folgendes Eindampfen- und Erkaltenlassen ab, jedoch machte sich dabei immer mehr der Einfluß des Wassers geltend, das bei der Kondensation sich abspaltete und zum größten Teil mit in den Alkohol übergegangen war. Die Krystallisationsfähigkeit des Körpers wurde dadurch stark herabgedrückt, so daß zuletzt nur noch eine geringe Menge einer zähen Flüssigkeit übrig blieb, aus der sich nichts Krystallinisches mehr abschied.

Der Schmelzpunkt der zuerst auskrystallisierten Portion lag bei 114°, und blieb derselbe bei einer nochmals umkrystallisierten kleinen Portion konstant.

Zur Analyse wurden 0,2528 g Substanz verwendet, und ergab sich daraus 0,762 g CO_2 und 0,112 g H_2O.

Ber. für $C_{28}H_{17}N_3$	Gefunden:
C = 82,38 %	C = 82,23 %
H = 5,07 „	H = 4,92 „

Die Krystalle des Körpers zeigten, soweit sich mit bloßem Auge erkennen ließ, die Form von flachen langen Prismen. Sie lösten sich in Alkohol ziemlich leicht, ebenso in Benzol, Ligroïn, Eisessig, Äther und Methylalkohol. Besonders rasch wurden die Krystalle von Chloroform und Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur gelöst.

Durch konzentrierte Salzsäure konnte der Körper analog wie Benzilidenamidoazobenzol in seine Komponenten gespalten werden, aus denen er entstanden war. Es bildete sich hierbei sofort das dunkelgefärbte salzsaure Salz des Benzol-azo-αNaphtylamins und ließ nach dem

Verdünnen der Lösung auch deutlich den Geruch des Benzaldehydes wahrnehmen.

Beim Erhitzen einer kleinen Menge des Körpers im Reagensrohre schmolz derselbe zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen, die bei Zunahme der Temperatur zunächst einen brenzlichen Geruch annahm und alsdann reichlich rote Dämpfe aussandte, deren Geruch lebhaft an Azobenzol erinnerte. Zurückblieb schließlich eine schwarze kohlige Masse.

Kondensation von Benzol-azo-α-Naphtylamin mit Salicylaldehyd.

Die Art der Darstellung und das Verhalten dieses Kondensationsproduktes unterschied sich von dem vorhergehenden nur wenig. Auch hier erstarrte die Masse nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad und Erkaltenlassen, und erwies sich ebenso Alkohol als das beste Lösungsmittel. Aus der konzentrierten Lösung schied sich das Kondensationsprodukt in Ferm einer gelben, verfilzten Krystallmasse aus, die nach sorgfältigem Trocknen im Exsiccator den Schmelzpunkt 116° zeigte, der nach abermaligem Umkrystallisieren konstant blieb.

Die Analyse ergab aus 0,2654 g Substanz 0,763 g CO_2 und 0,1212 g H_2O.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O$	Gefunden:
C = 78,62 %	C = 78,37 %
H = 4,84 „	H = 5,07 „

Die orangegelbe, aus langen seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse löste sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroïn. Etwas

weniger leicht wurde sie von Methyl und Athylalkohol aufgenommen. Schwer löslich erwies sie sich in Eisessig.

Durch konzentrierte Salzsäure wurde auch dieser Körper analog dem vorhergehenden zerspalten, und trat der charakteristische Geruch des Salicylaldehydes nach dem Verdünnen deutlich hervor.

Beim Erhitzen entwickelten sich die nach Azobenzol riechenden Dämpfe, die sich zum Teil in der oberen Hälfte der Reagensröhre, einen roten Anflug bildend, kondensierten. Zwischendurch machte sich auch der Geruch des Phenols bemerklich. Der kohlige Rückstand deutete die Zersetzung des Körpers beim Destillieren an.

Kondensation von Benzol-azo-αNaphtylamin mit Paraoxybenzaldehyd.

Nachdem äquimolekulare Mengen von Paraoxybenzaldehyd und Benzol-azo-αNaphtylamin mit einigen Tropfen Alkohol zusammen auf dem Wasserbade kurze Zeit erhitzt waren, schied sich nach mehrtägigem Stehen feste Substanz aus. Dieselbe erwies sich in Alkohol so leicht löslich, daß an ein Umkrystallisieren hieraus kaum zu denken war. Andererseits lösten Benzol und Ligroïn so wenig davon auf, daß auch die Benutzung dieses Lösungsmittels sehr unbequem erschien. Ich schlug deshalb einen Mittelweg ein, indem ich die Substanz in einer etwa 10-fachen Gewichtsmenge Ligroïn suspendierte, dasselbe zum Sieden erhitzte und nunmehr in längeren Pausen absoluten Alkohol tropfenweise zugab, bis sich alles gelöst hatte. Bei der Abkühlung begannen sich besonders an der Gefäßwand intensiv rote, kugelige

Krystallaggregrate abzuscheiden, die aus lose durcheinander liegenden Krystallnadeln zu bestehen schienen. Im Exsiccator getrocknet, ergab die Krystallmasse den Schmelzpunkt 135°.

Aus 0,2390 g Substanz wurden erhalten 0,6851 g CO_2 und 0,0995 g H_2O.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O$	Gefunden:
C = 78,38 %	C = 78,17 %
H = 4,84 „	H = 4,51 „

In kaltem Benzol und Ligroïn erwies sich der Körper schwer löslich. Chloroform, Eisessig, Äther, Schwefelkohlenstoff vermochten die Krystallmasse nur in der Hitze leicht zu lösen, wogegen Methyl und Äthylalkohol schon in der Kälte beträchtliche Quantitäten aufzulösen imstande sind.

Konzentrierte Salzsäure zerlegt den Körper in analoger Weise wie die vorhergehenden.

Starkes Erhitzen zerstört den Körper unter Zurücklassung einer kohligen Masse und Entwickelung penetrant riechender Dämpfe.

Kondensation von Benzol-azo-α-Naphtylamin mit Zimmtaldehyd.

Als geeignetes Lösungsmittel für das Kondensationsprodukt mit Zimmtaldehyd, welches analog den vorhergehenden erhalten wurde, zeigte sich diesmal Benzol, aus dessen konzentrierter Lösung sich der Körper in Form einer krümeligen, schön rubinroten Krystallmasse abschied.

Der Schmelzpunkt lag bei 168 °.

Die Analyse ergab aus 0,2840 g Substanz 0,8644 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.

Ber. für $C_{25}H_{19}N_{42}$	Gefunden:
C = 83,10 %	C = 83,00 %
H = 5,27 „	H = 4,83 „

Alkohol, Ligroïn, Eisessig, Methylalkohol lösten die Krystalle auch beim Erhitzen schwierig, ziemlich leicht thaten dies Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Sehr schwer löslich erwies sich der Köryer in Ather.

Durch Einwirkung von Salzsäure färbten sich die Krystalle dunkelviolett, die Salzsäure karmoisinrot, es hat also auch hier Spaltung in die Komponenten stattgefunden.

Beim Erhitzen des Körpers erschienen zuerst farblose, dann die roten, nach Azobenzol riechenden Dämpfe.

Kondensation von Benzol-azo-αNaphtylamin mit Kuminol.

Die Darstellung dieser Kondensation erforderte infolge ihrer geringen Kondensationsfähigkeit besondere Sorgfalt. Die Mischung der beiden in genau äquimolekularen Mengen abgewogenen Komponenten wurde in diesem Fall ohne Zusatz von Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt, weil ein Vermischen beider Körper infolge des niederen Schmelzpunktes der entstehenden Kondensation leicht ohne Alkohol stattfinden kann. Da ferner das Kondensationsprodukt nicht aus Alkohol zu krystallisieren war, so konnte der zugesetzte Alkohol nur noch vollständiger das ohnehin geringe Krystallisationsvermögen des Produktes herabsetzen. Kurz nach dem Erkalten, manchmal erst nach mehrtägigem Stehen, ging

der größte Teil der zähflüssigen Masse in den festen Zustand über, und wurden dann damit einige Proben angestellt behufs Auffindung eines geeigneten Lösungsmittels. Nur Äther war geeignet, und schieden sich aus dessen Lösung beim langsamen Verdunsten in einem mit Filtrierpapier bedeckten Gefäße ziemlich große, rubinrote, vierseitige Tafeln aus. In dem Maße, als die ätherische Lösung verdunstete, nahm die Krystallisationsfähigkeit des Körpers ab, es reicherte sich ohne Zweifel das Wasser, das bei der Kondensation entstanden und zum Teil in den Äther übergegangen war, an und verhinderte die krystallinische Ausscheidung. Die Mutterlauge wird dabei immer dickflüssiger und bleibt an den ausgeschiedenen Krystallen haften, die dann nur nach genügendem Abspülen mit Äther und abermaligem Umkrystallisieren rein zu erhalten sind. Die zuerst abgeschiedene Krystallfraktion wurde rasch mit etwas Äther geschüttelt, geschüttelt, getrocknet und abermals aus Äther umkrystallisiert. Jetzt ergaben die Krystalle einen Schmelzpunkt von 109 °.

0,2934 g der Substanz ergaben bei der Analyse 0,8883 g CO_2 und 0,135 g H_2O.

Ber. für $C_{26}H_{24}N_3$	Gefunden:
C = 82,75 %	C = 82,66 %
H = 5,12 „	H = 5,11 „

Die Krystalle des Körpers schwammen auf Chloroform und lösten sich leicht in demselben. Das gleiche Lösungsvermögen zeigten Äther, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, heißes Benzol und Alkohol. Etwas schwer wurde der Körper von Methylalkohol, sehr schwer von Ligroïn gelöst.

Konzentrierte Salzsäure zerlegt diese Kondensation analog den vorhergehenden.

Erhitzung auf höhere Temperatur bewirkt Zersetzung unter Entwickelung roter Dämpfe.

Kondensation von Benzol-azo-α-Naphtylamin mit Acetessigester.

Das auf analoge Weise wie die vorhergehenden erhaltene Kondensationsprodukt zeichnet sich durch seine rasch mit der Temperatur ansteigende Löslichkeit in Alkohol aus. Von der großen Menge des Körpers, welche siedender Alkohol aufzunehmen vermochte, blieb beim vollständigen Erkalten nur noch eine geringe Quantität in Lösung. Der Körper schied sich dabei in Form einer verfilzten roten Krystallmasse aus, welche die Flüssigkeit vollständig erfüllte und die Mutterlauge schwammartig zurückhielt. Nach gründlichem Absaugen der Mutterlauge und Trocknen ergab der Körper den Schmelzpunkt 97,5 °.

Aus 0,3015 g der Substanz resultierten bei der Analyse 0,8136 g CO_2 und 0,1484 g H_2O.

Ber. für $C_{22}H_{21}N_3O_2$	Gefunden:
C = 73,53 %	C = 73,60 %
H = 5,85 „	H = 5,46 „

Nicht nur in Alkohol zeigte der Körper das oben erwähnte rasche Ansteigen der Löslichkeit mit der Temperatur, sondern auch in allen andern untersuchten Lösungsmitteln. Während manche derselben bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig lösten, thaten sie dies

in der Hitze sehr rasch. Nur in Methylalkohol war die Krystallmasse auch beim Erwärmen schwer löslich.

Kondensation von Benzol-azo-αNaphtylamin mit Essigsäureanhydrit.

Die bis jetzt noch unbekannte Acethylverbindung von Benzol-azo-αNaphtylamin entsteht leicht beim Vermischen von Essigsäureanhydrit in geringem Überschuß mit der Base, die man zweckmäßig etwas pulverisiert. Schon eine geringe Erwärmung genügt, um die Reaktion einzuleiten, die dann unter ziemlich starker Wärmeentwickelung durch die ganze Masse fortschreitet.

Heißer Alkohol löste den entstandenen Körper ziemlich leicht auf und wurde dieser zum Umkrystallisieren gewählt. Aus der alkoholischen Lösung schied er sich dann in Form einer orangegelben verfilzten Krystallmasse aus, die eine auffallende Ähnlichkeit mit dem weiter oben geschilderten Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd hatte und auf den ersten Blick kaum von diesem zu unterscheiden war.

Aus 0,2492 g Substanz wurden erhalten 0,6827 g CO_2 und 0,1178 g H_2O.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O$	Gefunden:
C = 74,74 %	C = 74,70 %
H = 5,19 „	H = 5,25 „

Der Schmelzpunkt lag bei 226,7 °.

Methylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heißes Benzol lösten den Körper mit ziemlicher Leichtigkeit. Schwer löslich war er in Ligroïn und kaltem Benzol.

Mit konzentrierter Salzsäure scheint der Körper ein unbeständiges Salz zu bilden, denn die Krystallmasse färbte sich erst karmoisinrot und nahm beim Verdünnen der Salzsäure sofort wieder ihre gelbe Farbe an. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit tief karmoisinroter Farbe.

Versuche mit Aldehyden der Fettreihe.

Da es von Interesse schien, auch einige der Kondensationsprodukte mit Aldehyden der Fettreihe kennen zu lernen, unternahm ich einen Versuch mit Acetaldehyd und Chloral. Gemischt wurden die beiden Komponenten wieder genau in äquivalenten Verhältnissen, so daß eine Störung der Krystallisation durch den Überschuß des einen Körpers ausgeschlossen war. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trat Kondensation ein, wie die im Halse des Kölbchens sich absetzenden Wasserdämpfe zeigten. Das Ganze war jetzt in eine zähe Flüssigkeit übergegangen. Ein Erstarren derselben ließ sich leider auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht bemerken, es wurden alle möglichen Lösungsmittel durchprobiert, ohne daß es gelang, diese Kondensation in den krystallinischen Zustand überzuführen. Da ich der Meinung war, das bei dem Kondensationsvorgang abgespaltene Wasser könne die Krystallisation des Körpers verhindern, so schlug ich als letzten Versuch folgendes Verfahren ein. Die zähen Flüssigkeiten, die ich ohne jeglichen Zusatz von Alkohol direkt aus den Komponenten Benzol-azo-αNaphtylamin und Acetaldehyd, beziehungsweise Chloral, durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten hatte, wurden in

einer größeren Menge Äther gelöst, diese verdünnte Lösung mit Chlorcalcium gut getrocknet und im Exsiccator zur Verdampfung untergebracht. Zurück blieb endlich in beiden Fällen wieder eine zähe, rotbraune Masse.

Eine Reindarstellung war auch durch Destillation infolge der Zersetzlichkeit dieser Körper nicht durchführbar, und mußte deshalb auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden.

Reduktionsversuche mit den Kondensationen von Aldehyden und Amidoazokörpern.

Bekanntlich spaltet nascierender Wasserstoff die Azogruppe in den Amidoazokörpern unter Bildung von Paradiaminen und Monamidokörpern. Ferner ist bekannt, daß Benzylidenanilin durch nascierenden Wasserstoff unter Aufnahme von zwei Atomen desselben in Benzylanilin übergeht. Wenden wir jetzt dieses Verhalten auf Benzylidenamidoazobenzol an, so müßte Wasserstoff das Molekül des Benzylidenamidoazobenzols bei der Reduktion nach folgendem Schema verändern:

$$C_6H_4\text{-}N_2\text{-}C_6H_4\text{-}N=CH\text{-}C_6H_5 + 3H_2 =$$
$$= C_6H_5NH_2 + NH_2\text{-}C_6H_4\text{-}NH\text{-}CH_2C_6H_5.$$

Es würde somit Anilin und ein noch unbekanntes Benzylparadiamin entstehen. Schon um letzteren Körper kennen zu lernen, schien es geboten, das Verhalten dieser Kondensationen bei der Reduktion zuerst an dem einfachsten Repräsentanten, dem Benzylidenamidoazobenzol zu studieren.

Die Darstellung des Benzylidenamidoazobenzols geschah nach der von Berju[1]) angebenen Methode. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigte das erhaltene Produkt den richtigen Schmelzpunkt (128 °).

Zur Reduktion wurde aus 5 g Benzylidenamidoazobenzol eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung in absolutem Alkohol, der zuvor mit gebranntem Kalk getrocknet war, hergestellt; diese auf dem Wasserbade bis zum Siedepunkt des Alkohols erwärmt und mit Natriumamalgam versetzt. Als bereits die doppelte theoretische Menge, also 12 Atome Natrium verbraucht waren, konnte eine nennenswerte Entfärbung der Lösung noch nicht wahrgenommen werden. Sie wurde nunmehr mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag, der sich bei der Prüfung als Amidoazobenzol erwies, abfiltriert. Das Filtrat wurde jetzt mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat vollkommen klar in die Vorlage ablief.

Die so behandelte Flüssigkeit mußte jetzt aller Voraussicht nach das gesuchte Benzylparadiamin enthalten und wurde deshalb mit Äther ausgeschüttelt. Nach langsamem Verdunsten des Äthers blieben jedoch nur Tröpfchen einer rotbraunen, zähen Flüssigkeit zurück. Eine Wiederholung des Reduktionsversuches mit metallischem Natrium an Stelle des Natriumamalgames lieferte kein besseres Resultat.

Der zweite Körper, den ich zu Reduktionsversuchen verwandte, war ein noch unbekanntes Kondensationsprodukt von Amidoazobenzol mit Salicylaldehyd, dessen

---

1) Ber. 17 a, 1400.

Darstellung und Eigenschaften im Folgenden kurz Erwähnung finden mögen.

Amidoazobenzol und Salicylaldehyd reagieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander, so daß es nur einer geringen Erwärmung mit etwas Alkohol auf dem Wasserbade bedarf, um der Vollständigkeit der Reaktion sicher zu sein. Nach kurzem Stehen in der Kälte war das Ganze in eine gelbbraune, feste Masse übergegangen, die sich aus Alkohol leicht umkrystallisieren ließ. Das Kondensationsprodukt wurde dabei in Form orangegelber Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 154° lag.

Die Analyse ergab aus 0,277 g Substanz 0,7705 g CO_2 und 0,127 g H_2O.

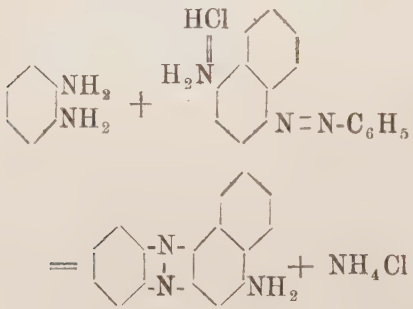
Ber. für $C_{19}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C = 75,74 %	C = 75,85 %
H = 4,98 „	H = 5,09 „

Die Durchführung des Reduktionsprozesses geschah bei letzterer Kondensation in analoger Weise, wie bei der vorhergehenden; aber auch in diesem Fall konnten nennenswerte Mengen einer krystallinischen Substanz mit Äther nicht ausgezogen werden. Dasselbe negative Resultat ergaben Reduktionsversuche mit Kondensationen von Benzol-azo-αNaphtylamin mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Acetessigester.

Kondensation von Benzol-azo-αNaphtylamin mit Orthotoluilendiamin.

Vor kurzem gelangten O. Fischer und Hepp in ihren Arbeiten über die „Oxydationsprodukte von Ortho-

phenylendiaminen“ [1]) zu einer neuen Synthese der Eurhodine, die zuerst O. N. Witt [2]) durch Einwirkung von Orthoamidoazoverbindungen auf salzsaures αNaphtylamin erhalten hatte. O. Fischer und Hepp ließen äquimolekulare Mengen von salzsaurem Benzol-azo-αNaphtylamin und Orthophenylendiamin in alkoholischer Lösung bei 160° unter Druck aufeinander wirken und erhielten dadurch glatt Eurhodin. Beide Stoffe kondensieren sich dabei nach folgendem Schema:



wobei hauptsächlich der Wasserstoff anziehenden Kraft der gesprengten Azogruppe die Hauptrolle zukommt. Diesen interessanten Reaktionsverlauf an andern Orthodiaminverbindungen kennen zu lernen, erschien von besonderem Wert, und hatte mir mein verehrter Lehrer die Darstellung und Untersuchung der Kondensation mit Orthotoluilendiamin $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NH_2)$ (1:2:3) gütigst überlassen.

Was zunächst die Darstellung des Orthotoluilendiamins 1:2:3 anbetrifft, so geschah dieselbe nach der

1) Ber. 23, p. 844.
2) Ber. 19, p. 441, 914, 2791.

Methode von Lellmann und Würthner[1]). Damit dieselbe nicht versagt, ist es nötig, reines *o*Acettuluid zu verwenden, zu dessen Herstellung ich von dem käuflichen 50%-igen Toluidin ausging. 1 kg desselben wurde in ein Gemisch von 2500 g H_2O und 600 g konzentr. Salzsäure gegossen, 250 g krystallisierte Oxalsäure zugegeben und das Ganze zum Sieden erhitzt. Läßt man jetzt auf 60° erkalten, so krystallisiert nur ein Teil des oxalsauren Orthotoluidins aus, während sich die schwer löslichen oxalsauren Salze des Paratoluidins und Anilins fast vollständig ausscheiden, so daß das Filtrat eine ziemlich reine Lösung von oxalsaurem Orthotoluidin darstellt. Um die letzten Reste des Paratoluidins zur Abscheidung zu bringen, wurde das Filtrat abermals mit 50 g Oxalsäure versetzt und die geringe entstandene krystallinische Ausscheidung abfiltriert. Die Flüssigkeit wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat klar ablief. Nach Ausschüttelung des Destillates mit Äther und Verdampfung letzteren wurde das so erhaltene Toluidin noch fraktioniert, wobei die ganze Menge bis auf einen geringen Vorlauf und Rückstand bei 98° überging.

Die jetzt vorgenommene Acetylisierung des erhaltenen Toluidins durch 16-stündiges Kochen äquivalenter Mengen von Eisessig und Toluidin und fraktionierte Destillation des Ganzen führte zu einer befriedigenden Ausbeute an Orthoacettoluid, und wurde dasselbe noch aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen, langen Nadeln ergaben jetzt einen gut stimmenden Schmelzpunkt.

1) Lieb. Ann. 222, p. 240.

Zur Nitrierung wurde nach den Angaben von Lellmann und Würthner ein Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig verwandt und in dieses allmählich in kleinen Portionen 50 g Orthoacettoluid eingetragen. Einer besonders starken Kühlung mit Eis bedarf es bei vorsichtigem Eintragen der Substanz nicht, denn es kann dabei nur die Nitrierung verzögert werden, so daß beim Zusatz der letzten Mengen Acettoluid noch der größte Teil unnitriert gelöst bleibt. In diesem Fall kann dann beim Herausnehmen des Kolbens aus dem Kältegemisch sich das Ganze stark erwärmen und, wie es bei einem meiner Versuche eintrat, vollständig in Zersetzung übergehen. Am besten und gleichmäßigsten verlief der Nitrierungsprozeß, wenn durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser die Temperatur des Gemisches auf gewöhnliche Zimmertemperatur erhalten wurde. Um der vollsändigen Nitrierung sicher zu sein, überließ ich das Ganze noch einige Stunden sich selbst und goß die Flüssigkeit dann in die 6- bis 8-fache Menge Wasser. Sofort begann die Ausscheidung einer schwach gelblich gefärbten Wolke, die beim Schütteln flockig wurde und schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllte. Nach ausgiebigem Absaugen und einmaligem Auswaschen mit wenig Wasser wurde der Nitrokörper in gewöhnlichem Alkohol in der Hitze gelöst und zur Abscheidung der Acetylgruppe mit so viel Kalilauge versetzt, daß auf ein Molekül des Nitrokörpers nicht ganz ein Molekül des gewöhnlichen Stangenkalis kam. Die Flüssigkeit hatte durch den Zusatz der Kalilauge eine dunklere Färbung angenommen. Sie wurde jetzt einige Minuten auf der Siedetemperatur erhalten, dann mit $^1/_3$ ihres Volumens heißem Wasser verdünnt und der Abkühlung überlassen.

Bereits nach einstündigem Stehen zeigte sich eine Krystallbildung, die sich im Laufe eines Tages stark vermehrte und endlich die Flüssigkeit zum größten Teil mit Krystallen durchsetzte.

Nach den Angaben von Lellmann und Würthner besteht nun die so erhaltene Krystallmasse zum Teil aus gelben Nadeln, welche das paranitrierte Orthotoluidin darstellen, zum Teil aus Krystallkörnern, die das orthonitrierte, noch unverseifte Acettoluid repräsentieren. Beide Körper ließen sich in der That bei näherer Betrachtung in der erhaltenen Krystallmasse erkennen, besonders schön zeigten sich unter dem Mikroskop die anscheinend farblosen, tafelförmigen Prismen des Orthonitroacettoluides. In der Hoffnung, beide Körper durch Sieben voneinander trennen zu können, wie es Lellmann und Würthner gelang, wurde die Krystallmasse gut getrocknet und durch verschiedene Siebe fraktioniert, jedoch ohne irgend einen Erfolg, die einzelnen Fraktionen zeigten stets denselben Gehalt an beiden Krystallformen, eine Trennung war nach dieser Methode nicht möglich. Auch ein abermaliges Umkrystallisieren des Nitrokörpers aus Alkohol förderte keine größeren trennbaren Krystalle zu Tage.

Inzwischen hatte sich aus der Mutterlauge, die bei der erstmaligen Krystallisation zurückblieb und die ich in einem bedecktem Gefäß beiseite gestellt hatte, eine farblose, aus glänzenden Krystallen bestehende Kruste auf der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden, die zum Teil auf den Boden gesunken war. Bei näherer Untersuchung erwiesen sich diese Krystalle als reines Orthonitroacettoluid, dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit dem von Lellmann und Würthner ge-

fundenen bei 158° lag. Um eine weitere Ausscheidung dieses gewünschten Nitrokörpers zu bewirken, wurde die Mutterlauge wiederum der Verdampfung überlassen, es krystallisierten jetzt aber wieder beide Nitrokörper zusammen aus, und konnte auch bei weiterem Stehenlassen und Eindampfen keiner von beiden isoliert erhalten werden. Eine neue Portion von 40 g Acettoluid, die ich auf den Nitrokörper verarbeitete, ergab gar kein Resultat; dagegen glückte es bei einer dritten Portion, die Krystalle des Orthonitroacettoluides so groß zu erhalten, daß sich dieselben bei mehrmaligem Umschütteln zu Boden setzten, während die flachen Nadeln des Paranitroproduktes noch suspendiert blieben. Die Bedingungen, unter welchen die Krystalle so groß wuchsen, waren trotz weiterer Versuche und genauer Einhaltung der Lellmann-Würthner'schen Versuche nicht zu ermitteln.

Nach Verarbeitung von 250 g Acettoluid blieb nur eine Ausbeute von 2,5 g des Orthonitroacettoluides, und waren diese selbst nur durch einen glücklichen Zufall gewonnen worden, ein weiteres Arbeiten nach dieser Methode wäre deshalb zur Erlangung größerer Quantitäten der Substanz so gut wie aussichtslos gewesen.

Beim Suchen nach einer Trennungsmethode, wobei mir das Mikroskop vortreffliche Dienste leistete, fiel mir die Leichtigkeit auf, mit welcher Äther die gelben Nadeln unter Zurücklassung der Täfelchen löste. Wo die Krystalle des Orthonitroacettoluids nur einigermaßen groß geraten waren, ließ sich die Trennung durch kurzes Schütteln des trockenen Krystallgemenges mit Äther sehr gut verwenden. Dabei bot manchmal schon die Schnelligkeit, mit welcher sich die Täfelchen gegenüber den flachen Nadeln zu Boden setzten, ein Mittel zur Sonderung beider Krystallformen.

Waren die gelben Nadeln besonders groß gewachsen, was glücklicherweise nicht oft eintrat, so schlug auch die Trennung mit Äther fehl, und blieb dann nichts übrig, als das Ganze wieder umzukrystallisieren, bis einigermaßen große Täfelchen auskrystallisierten.

Obwohl die Trennung mit Äther nicht sofort ein von Nadeln freies Orthonitroprodukt ergab, so konnte man doch durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol größere Mengen des reinen Orthonitroproduktes erhalten. Beim Umkrystallisieren des Körpers aus Alkohol passierte es manchmal, daß selbst aus konzentrierter Lösung sich nichts abschied. Wurde dann die Glaswand des Gefäßes nur wenig gerieben, so trübte sich fast momentan die ganze Flüssigkeit, und zu Boden setzte sich ein weißes Krystallpulver. Größere Krystalle bis zu 3 mm Durchmesser konnten gezogen werden, wenn man einige zerriebene Krystalle des Nitrokörpers in die Lösung brachte.

Endlich war die Quantität des gewonnenen Nitrokörpers auf ungefähr 20 g gestiegen und konnte jetzt weiter zur Darstellung des Orthotoluilendiamins geschritten werden. Zunächst wurde die Abspaltung der Acetylgruppe durch 2—3-stündiges Kochen mit der 8-fachen Menge konzentrierter Salzsäure vorgenommen. Die anfangs kaum gefärbte Lösung wurde allmählich orangerot und schied beim Verdünnen mit der 3-fachen Menge Wasser prachtvoll orangefarbige Nadeln ab. Nach längerem Stehen wurden diese abfiltriert, getrocknet und aus 80-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Produkt bestand aus ziemlich großen Prismen und schmolz bei 98° zusammen.

Zur Reduktion der Nitrogruppe wurde der Körper in eine entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure gebracht, die doppelte theoretische Menge granuliertes Zinn abgewogen und von diesem etwa $^1/_4$ zugesetzt. Die eintretende Erwärmung steigerte sich bis zum Aufwallen der Flüssigkeit, und wurde danach weiter Zinn zugesetzt, bis die Lösung entfärbt war. Vom rückständigen Zinn durch Filtrieren und Auswaschen befreit, wurde die Lösung des Zinndoppelsalzes vollständig zur Trockne verdampft. Nachdem so die überschüssige Säure verjagt war, erfolgte die Entzinnung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Lösung des Doppelsalzes. Sobald der Geruch einer entnommenen Probe die Vollständigkeit der Fällung anzeigte, wurde das Ganze in eine Schale filtriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und das Filtrat eingedampft. Alsbald begann sich die Flüssigkeit weinrot zu färben, und auf ihrer Oberfläche schieden sich Krystallblätter aus, die beiseite geschoben werden mußten, um die Verdampfung der Flüssigkeit zu ermöglichen.

Vollständig zur Trockene verdampft wurde die rötliche Masse, das salzsaure Salz des Toluilendiamins mit Sodalösung digeriert, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Kaliumkarbonat getrocknet und verdampft. Die jetzt erhaltene braune Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten und wurde schließlich aus einer kleinen Retorte destilliert. Die Base war jetzt nur noch schwach gelb gefärbt und zeigte den richtigen Schmelzpunkt von beiläufig 52°.

Zur Darstellung des Eurhodins wurde den Angaben von O. Fischer und Hepp gemäß ein Molekül der er-

haltenen Orthodiaminbase auf ein Molekül salzsaures Benzol-azo-αNaphtylamin abgewogen, beide Körper in eine Röhre gebracht und die 12-fache Menge vom Gewicht der Diaminbase an absolutem Alkohol zugesetzt. Nach dem Verschließen der Röhre und nach tüchtigem Durcheinanderschütteln des Inhaltes wurde das Ganze 6 Stunden lang einer Temperatur von 160° ausgesetzt. Der Röhreninhalt erlitt dadurch eine wesentliche Veränderung, die vorher karmoisinrote Lösung war dunkel geworden, und an den Wänden der Röhre hatte sich eine braune Kruste abgesetzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich kein nennenswerter Druck. Der Inhalt wurde auf ein Filter gegossen, die Kruste, die anscheinend Krystalle enthielt, vorsichtig losgelöst und mit wenig Alkohol ausgespült. Um das Chlorammonium, das sich bei der Reaktion gebildet hatte, zu entfernen, wurde die abfiltrierte Krystallmasse mit Wasser ausgewaschen und endlich bei 100° getrocknet.

Bei näherer Untersuchung der gewonnenen Substanz ließen sich schon mit bloßem Auge zwei Arten von Krystallen deutlich erkennen, einerseits rotbraune Prismen, andererseits schwarze, kugelförmige Aggregate, die unter dem Mikroskop eine faserige, radialstrahlige Struktur zeigten.

In der Hoffnung, beide Körper durch Umkrystallisieren von einander trennen zu können, wurden mit Benzol und Alkohol, die das beste Lösungsvermögen zeigten, Versuche angestellt. Benzol sowie Alkohol nahmen durch die Substanz gleich den andern Eurhodinen eine schön gelbgrüne Fluorescenz an, die bei stärkerer Konzentration durch die dunkle Farbe der Lösung allmählich verdeckt wurde. Die Langsamkeit, mit welcher

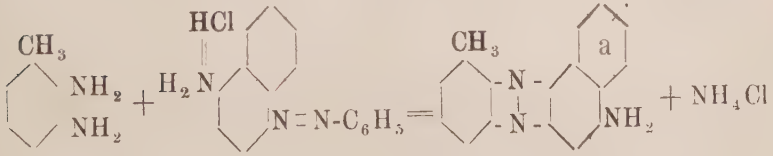
der Farbstoff in Lösung ging, verdient erwähnt zu werden; erst nach etwa 16-stündigem Erhitzen war $^1/_2$ g der Substanz vollständig aufgelöst. Trotzdem schied sich nur bei sehr starker Konzentration wieder etwas aus. Sowohl Alkohol als Benzol ergaben dabei nur eine dunkelbraune Kruste, die am Boden des Gefäßes mit kleinen, schwarzen, kugelförmigen Aggregaten durchsetzt war, wie ich sie anfangs aus der Röhre erhalten hatte. Auch wiederholtes Umkrystallisieren und andere Trennungsversuche schlugen fehl.

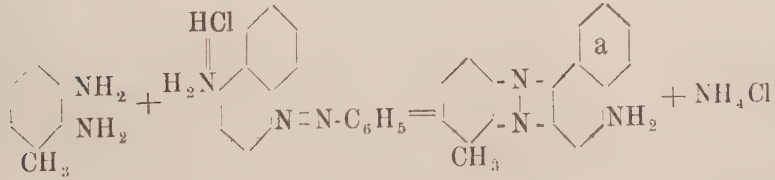
Zufälligerweise waren nun in einer Röhre, in der ich die Herstellung des Eurhodinfarbstoffes aus dem letzten Rest der Orthodiaminbase wiederholte, die rotbraunen Prismen etwas größer geraten und waren zum größten Teil miteinander zu warzenförmigen Prismenbündeln verwachsen, so daß die letzteren die schwarzen, kugelförmigen Körnchen an Größe bedeutend überragten und dadurch ein Voneinandersieben möglich wurde. In der That führte dies zu einem Produkt, das fast nur aus Prismen bestand. Zum Umkrystallisieren derselben verwendete ich diesmal eine Mischung von gleichen Teilen Benzol und Alkohol, in welcher sich der Körper um Vieles rascher löste als in jedem einzelnen Bestandteil. Aus seiner konzentrierten Lösung schieden sich nach mehrstündigem Stehen in der Wärme lange rotbraune Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 276° lag.

Obwohl die Zusammensetzung des erhaltenen Körpers infolge der geringen Substanzmenge nicht ermittelt werden konnte, so besteht doch, der Fluorescenz der Lösung, dem hohen Schmelzpunkt und der Schwerlös-

lichkeit nach zu schließen, kein Zweifel, daß wir es hier mit einem Eurhodin zu thun haben.

Das beim Absieben der Prismenbündel zurückgebliebene Produkt wurde behufs Isolierung des zweiten Körpers ebenfalls aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisiert, lieferte aber dabei wieder die mit schwarzen Kügelchen durchsetzte braune Kruste, die bei 271° schmolz. Dieser hohe Schmelzpunkt, der von demjenigen der rein erhaltenen Prismen nur um 5° abweicht, ferner die gleich schwere Löslichkeit machen es sehr wahrscheinlich, daß die schwarzen kugelförmigen Aggregate ein isomeres Eurhodin derselben Zusammensetzung darstellen, um so mehr, als dies auch konstitutiv durch folgende Formeln möglich ist.





Im ersteren Fall steht die Methylgruppe neben der einen Hälfte a des Naphtalinkernes, im zweiten Fall nehmen bezeichnete Atomgruppen gewissermaßen eine Parastellung zu einander ein.

Erlangen, den 2. November 1891.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. O. Fischer, für die Anregung zu vorstehender Arbeit, sowie für den Rat, mit dem er mich bei meinen Arbeiten unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.